

## X. Metodología de evaluación de la calidad del aire

ROSALÍA FERNÁNDEZ PATIER



Doctora en Farmacia. Es Jefe del Área de Calidad Ambiental del Instituto de Salud Carlos III. Fundadora de la Sociedad Española de Sanidad Ambiental. Es habitual colaboradora del Departamento de Química Inorgánica y Bioinorgánica de la Universidad Complutense.

En el muestreo y análisis de contaminantes atmosféricos se debe distinguir entre emisión e inmisión. El concepto de emisión implica la concentración de un contaminante que es lanzado o vertido por un foco emisor, mientras que aire ambiente (a veces, llamado inmisión) se refiere a la concentración de un contaminante, existente a nivel del suelo y es por tanto, el que respira el ser humano.

De estos conceptos, se derivan las diferentes magnitudes existentes en emisión y aire ambiente y por tanto, la necesidad de diferentes técnicas de muestreo y/o análisis.

### MÉTODOS CONTINUOS Y MÉTODOS DISCONTINUOS

Los métodos continuos implican la captación y análisis del contaminante en el punto de muestreo, de forma continua y automática, mientras que los métodos discontinuos suponen la captación del contaminante en el punto de muestreo, el transporte del contaminante captado al laboratorio y el posterior análisis en el laboratorio.

Tanto los métodos continuos como los discontinuos son aplicables en las medidas de emisión y aire ambiente.

## MUESTREO

En contaminación atmosférica va totalmente ligado el muestreo o captación del contaminante al análisis, pues la captación del contaminante atmosférico va, por lo general, ligada al método de análisis. Por ejemplo, si se va a determinar en el laboratorio el dióxido de azufre por el método del tetracloromercuriato-pararosanilina, la captación se realiza con solución de tetracloromercuriato, pero si el análisis se realiza por el método de la torina, la captación se realiza con solución de agua oxigenada. Además de las soluciones captadoras, varían otros parámetros como caudal de muestreo, diseño del captador...

### 1. Programas de muestreo

El muestreo de contaminantes atmosféricos va unido a los objetivos del mismo, pudiéndose diferenciar tres tipos de muestreo:

#### *Muestreo continuo*

Consiste en tomar muestras de forma continua a lo largo del año. Este muestreo continuo puede ser en tiempo real (en el caso de los analizadores automáticos) o en períodos de 24 horas o tiempos inferiores o superiores predefinidos.

#### *Muestreo periódico*

Basado en un plan predefinido y consistente básicamente en:

- Muestreo por estaciones. Por ejemplo, un mes o dos semanas cada período estacional.
- Un día de cada ocho. Muy útil cuando hay limitaciones económicas o de recursos humanos. De esta manera, se tienen muestras representativas de todos los días del año.

#### *Muestreo puntual*

Determinados días y horas.

### 2. Métodos de muestreo

La elección del método de análisis, y por tanto del muestreo, según lo referenciado anteriormente, se realizará de acuerdo a los objetivos de la vigilan-

cia o control, debiendo elegirse entre los que cumplen los objetivos a alcanzar, el más sencillo. La utilización de equipos inapropiados, demasiado complejos o con fallos frecuentes pueden causar el fracaso de la red.

Algunos de los parámetros a tener en cuenta son:

- Objetivos.
- Tiempo de resolución requerido.
- Consultas con otros usuarios.
- Referencias a reglamentos legales y/o normas.

La metodología para la medida de los contaminantes atmosféricos se puede dividir en cuatro tipos, que cubren los más amplios rangos de costes y características de funcionamiento. En la Tabla 1 figuran las ventajas e inconvenientes de estas técnicas.

Los muestreadores pasivos y activos corresponden a metodología discontinua, implicando el posterior análisis en el laboratorio, mientras que los analizadores automáticos y sensores remotos pertenecen a la metodología continua, proporcionando los datos en tiempo real. Estos cuatro tipos de técnicas son aplicables a la determinación de los niveles de aire ambiente, aunque en la actualidad, las más utilizadas son las de los muestreadores activos, muestreadores pasivos y los analizadores automáticos, pues los sensores remotos, aunque dan valores de multicon-taminantes a lo largo de una distancia, no están muy introducidos en las redes, por su no adecuación con la legislación y Directivas Comunitarias.

En las determinaciones de emisión, sólo los muestreadores activos y los analizadores automáticos son utilizados.

TABLA 1. *Ventajas e inconvenientes de las técnicas de medida, de contaminantes atmosféricos*

Método	Ventajas	Inconvenientes
<b>Muestreadores pasivos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Muy bajo coste.</li> <li>— Muy sencillos.</li> <li>— Útiles para estudios de base.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>— No útiles para algunos contaminantes.</li> <li>— En general, dan medias mensuales y semanales.</li> </ul>
<b>Muestreadores activos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Bajo coste.</li> <li>— Fácil de operar.</li> <li>— Operación segura.</li> <li>— Datos históricos.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Medias diarias.</li> <li>— Trabajo intensivo.</li> <li>— Requiere análisis en el laboratorio.</li> </ul>
<b>Analizadores automáticos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Comprobados.</li> <li>— Altas características.</li> <li>— Datos horarios.</li> <li>— Información en tiempo real.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Complejos.</li> <li>— Costosos.</li> <li>— Requieren gran adiestramiento.</li> <li>— Costes elevados.</li> </ul>

TABLA 1. *Ventajas e inconvenientes de las técnicas de medida, de contaminantes atmosféricos (cont.)*

Método	Ventajas	Inconvenientes
<b>Sensores remotos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Dan datos en un determinado espacio.</li> <li>— Útil cerca de las fuentes.</li> <li>— Medidas de multicomponentes.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Muy complejos.</li> <li>— Difíciles de operar, calibrar y validar.</li> <li>— No siempre comparables con medidas puntuales.</li> </ul>

## REQUISITOS DE LA CAPTACIÓN

### Métodos discontinuos

Para los métodos discontinuos, lo esencial es que llegue al laboratorio, el 100% (o porcentaje conocido) del contaminante que existía en el aire muestreado. Para una buena captación se requiere:

- Utilización de un dispositivo de medida de volumen de la muestra de aire. Un dispositivo de esta naturaleza debe calibrarse con tanto cuidado como se calibraría un aparato de vidrio para volumetrías, porque estos dispositivos realizan la medida por volumetría.
- Utilización de un soporte de muestreo, que es en general un filtro o una solución absorbente, para retener el material contaminante. La eficiencia real del soporte tiene que determinar experimentalmente de manera que el analista pueda calcular el peso verdadero o el volumen de contaminante, como si todo o el 100% hubiese sido retenido. En relación con esto, hay que señalar que muy pocos soportes de muestreo operan con un 100% de eficiencia, aunque unos soportes dispuestos en serie se acercan a la captación de muestras perfectamente eficaz al combinar sus eficiencias.

La mejor manera de determinar la eficiencia es mediante la utilización de una mezcla de un contaminante conocido y aire como muestra patrón. El porcentaje de contaminante captado en el soporte (por ejemplo, el 80%) proporciona la eficiencia de captación.

Si no se dispone de un contaminante «conocido» se puede hacer una determinación aproximada de la eficiencia si se supone que se ha recogido el 100% en el total de los soportes y determinar la eficiencia del primer soporte de muestreo.

- Utilización de una bomba que aporte un caudal constante de aire al captador. Una acusada variación en el caudal debida a la fatiga de la bomba, durante el proceso de muestreo conduce a volúmenes de muestra

erróneas, si es que se emplea un promedio en el tiempo para calcular el volumen de la muestra partiendo de los caudales «inicial» y «final» medidos y del tiempo de muestreo.

## Métodos continuos

Lo fundamental en la captación de contaminantes atmosféricos por métodos continuos es el diseño de la línea de muestreo o distribuidor, la cual determina, efectivamente, la exactitud y credibilidad de las medidas realizadas. A este respecto, hay que señalar, los dos tipos más importantes de distribuidores existentes:

- Diseño de flujo laminar vertical. En el diseño de flujo laminar vertical, la muestra de aire no debe reaccionar con las paredes de la toma de muestra, por lo que la toma de muestra debe ser inerte. Se pueden usar materiales como vidrio, acero inoxidable, acero galvanizado, teflón y PVC.

Las ventajas de este distribuidor son:

- Se puede limpiar fácilmente.
- Se pueden realizar varias tomas de muestras a lo largo del tubo dependiendo de las características del distribuidor.

Como inconveniente, se cita la dificultad de producir un flujo laminar debido a las juntas curvas del distribuidor. En la práctica, no es muy usado.

- Diseño de distribuidor convencional. También los materiales deben ser inertes. Este diseño consiste en una sección modular con tubos en forma de «caña de azúcar» y conectada a un tubo vertical mediante una junta en T. El tubo vertical pasa a través del techo de la caseta y se eleva entre 1 y 2 metros. Este sistema debe ser tan corto como sea posible para evitar pérdidas de partículas.

En las casetas donde hay instalados equipos automáticos de medida de la contaminación atmosférica, es de esencial importancia el control de la temperatura, debido a que algunos analizadores de gases tienen un significativo coeficiente de respuesta a la temperatura, e incluso algunos ven afectado su funcionamiento en extremos de temperatura. Por ello, se necesita un adecuado control térmico de los equipos, mediante el uso de acondicionadores de aire.

## SISTEMAS Y EQUIPOS DE MUESTREO

### Muestreadores pasivos

En los muestreadores pasivos no se fuerza el aire a pasar al muestreador por medio de una bomba como sucede con los activos. Se basa en la difusión de los contaminantes hacia la superficie del muestreador. Después del período de muestreo (generalmente semanas) se realiza una extracción y posterior análisis.

Los captadores pasivos se rigen por la primera ley de Fick y se basa en que las especies moleculares dispersan en el aire a una concentración  $C$  difunden en el espacio del siguiente modo:

$$\frac{dm}{dt} = DS \frac{dC}{dl} \quad (1)$$

siendo:

- $m$  masa de gas que difunde a través de la sección  $S$ , en moles (moles).
- $D$  coeficiente de difusión del gas, en centímetros cuadrados por minuto ( $\text{cm}^2/\text{min}$ ).
- $C$  concentración ambiental del gas, en moles por centímetro cúbico ( $\text{moles}/\text{cm}^3$ ).
- $l$  longitud de difusión, en centímetros (cm).
- $S$  superficie de difusión, en centímetros cuadrados ( $\text{cm}^2$ ).
- $t$  tiempo de difusión, en minutos (min).

La superficie de difusión en el captador pasivo utilizado le corresponde a un cilindro, de radio « $r$ », en centímetros, y de altura « $h$ », en centímetros, siendo el valor de  $S = 2 \pi r h$ .

Sustituyendo el valor de la superficie en (1), se tiene:

$$\frac{dm}{dt} = D 2\pi r h \frac{dC}{dl} \quad (2)$$

Integrando la ecuación anterior con respecto al tiempo y al espacio, queda:

$$\frac{m}{t} = D \frac{2\pi h}{\ln \frac{r}{r_a}} C = DkC \quad (3)$$

siendo:

- r      radio del cilindro o cuerpo difusivo, en centímetros (cm).
- $r_a$     radio del cartucho cilíndrico adsorbente, en centímetros (cm).
- k      constante geométrica del captador.

Si  $Dk = Q$ , la ecuación (3) puede escribirse como:

$$\frac{m}{t} = Q \cdot C$$

y despejando el valor de C, queda:

$$C = \frac{m}{Q \cdot t}$$

siendo:

- Q    el coeficiente de captación, en dimensiones de flujo de gas ( $\text{cm}^3/\text{min}$ ).

### **Muestreadores activos**

Los principales muestreadores activos se pueden clasificar en:

Captadores de gases y partículas.

Captadores de partículas.

Captadores de precipitación.

Captadores de Compuestos Orgánicos Volátiles (COV).

### **Captadores de gases y partículas**

*Captador de pequeño volumen* (Orden Ministerial de 10 de agosto de 1976)<sup>1)</sup>.

Se emplea para la toma de muestras de partículas en suspensión en el aire y para las muestras de gases, pudiéndose emplear al mismo tiempo para ambos.

Consiste en un equipo formado por los siguientes elementos:

- Filtro para la retención de partículas.
- Borboteador para recoger la muestra de gases.
- Contador de gas.
- Bomba aspirante.

Las características de cada uno de estos elementos son las siguientes:

### *Filtro*

Se utilizan diferentes clases de filtros (papel, fibra de vidrio, etc.) colocándose en un soporte especial a la entrada del aire captado.

El soporte está constituido por dos valvas metálicas o de material plástico, con un conducto para la entrada del aire aspirado, en medio de las cuales se coloca el filtro que después se cierra herméticamente por cualquier sistema de fijación.

### *Borboteador*

Como recipiente para la recogida de contaminantes gaseosos se utiliza un frasco lavador de gases, tipo Dreschsel, de vidrio resistente, incoloro (borosilicato), cuya capacidad dependerá del contaminante que se desee determinar y del método que se vaya a utilizar para el análisis.

### *Contador de gas*

Para conocer el volumen de aire muestreado y referir al mismo los resultados obtenidos en los análisis se utiliza un pequeño contador seco que pueda medir un caudal de aire de uno y medio a tres litros por minuto.

### *Bomba aspirante*

Se utiliza una bomba de membrana, movida por un motor eléctrico de potencia adecuada, capaz de aspirar de dos a cuatro metros cúbicos en 24 horas.

Los distintos elementos del equipo se conectan mediante tubos de vidrio o de material plástico inerte y preferiblemente de 8 mm de diámetro interior.

La comunicación con el exterior se hace mediante un tubo de material plástico desde la entrada del portafiltros, terminado en el extremo opuesto en un embudo de un diámetro comprendido entre 3 y 5 cm.

### *Procedimiento de utilización*

Para cada contaminante específico se introduce en el portafiltros, el filtro correspondiente y en el borboteador la solución captadora adecuada. Se anota la lectura del contador, se pone en funcionamiento la bomba y una vez trans-



currido el tiempo de toma de muestra se para, apuntando la nueva lectura del contador. La diferencia de las lecturas determina el volumen del aire captado.

Se ha utilizado para la determinación de dióxido de azufre y humo, siendo la técnica patrón en España hasta el 1-1-2005 en que entra en vigor el Real Decreto 1073/2002 de 18 de octubre<sup>2)</sup>; siendo sustituido por un método automático de fluorescencia de UV.

## **Captadores de partículas**

*Captador de alto volumen* (Orden Ministerial de 10 de agosto de 1976)<sup>1)</sup>.

El siguiente sistema de toma de muestra se usa para la determinación gravimétrica de partículas en suspensión, de tamaño superior a 0,1 micra. Consta de:

- Soporte para el filtro.
- Conjunto de aspiración.
- Gasómetro o contador.

### *Soporte para el filtro*

Consiste en un cuerpo con forma troncocónica, en cuya base se sitúa una rejilla metálica sobre otras dos para tener suficiente resistencia mecánica a la depresión que ha de soportar.

### *Conjunto de aspiración*

Consiste en una canalización que partiendo de la base inferior del filtro pone a este en comunicación con la aspiración de un equipo motobomba de vacío.

Su caudal está comprendido entre 40 y 60 metros cúbicos por hora.

- 40 m<sup>3</sup>/h con filtro.
- 60 m<sup>3</sup>/h sin filtro.

### *Gasómetro contador*

Con capacidad para medir 60 m<sup>3</sup>/h y cuenta con un visor de lectura digital acumulable, o con dispositivo de puesta a cero.

Todo el conjunto queda montado sobre un bastidor, con todos sus elementos accesibles. En condiciones climáticas extremas debe preverse un sistema de

ventilación o calefacción, de forma que la temperatura interior quede comprendida entre  $-2^{\circ}\text{C}$  y  $+50^{\circ}\text{C}$ .

### *Puesta en funcionamiento*

Se coloca el filtro, se conecta el interruptor de marcha del grupo motobomba regulando las llaves y válvulas hasta que el rotámetro indique el caudal deseado, y se anota el día, hora y la lectura del contador. Una vez transcurrido el período de muestra, se para la bomba procediendo a una nueva anotación del día, hora y lectura del contador. Por diferencia de lecturas se determina el intervalo de tiempo transcurrido y el volumen de aire desplazado.

Existe un captador de alto volumen con medición por caudalímetro, que es similar al anterior, pero que en vez de gasómetro tiene caudalímetro, el cual sólo da volumen de aire por hora en vez de volumen total. Esto no es del todo correcto, pues al principio pasa más aire y al final, por estar el filtro muy tupido, el volumen de aire que pasa es menor.

Este captador se ha utilizado como técnica patrón para la determinación de Partículas en Suspensión Totales hasta 1-1-2005 en que entra en vigor el Real Decreto 1073/2002<sup>2)</sup>, siendo sustituido por la Norma UNE-EN 12341:1999<sup>3)</sup> de determinación de partículas  $\text{PM}_{10}$ .

### **Captador de material sedimentable**

(Orden Ministerial de 10 de agosto de 1976)<sup>1)</sup> (Derogado por Real Decreto 1073/2002)<sup>2)</sup>.

Toma muestra que se utiliza para la determinación de partículas sedimentables. Éstas se depositan por gravedad en el interior de un frasco colector.

Los elementos que componen el equipo son:

- Soporte: Es un trípode de 1,35 m de altura.
- Rejilla protectora para evitar la entrada de insectos, hojas, etc., de 25 mm de malla.
- Depósito colector de vidrio o acero inoxidable de 315 mm de diámetro (D). Debe llevar un factor F marcado sobre el embudo colector, este factor multiplicado por el peso total del residuo captado (mg) da los  $\text{mg}/\text{m}^2$ .

$$F = \frac{127,3 \times 10^4}{D^2}$$

Los  $\text{mg}/\text{m}^2$  obtenidos se dividen por el número de días que ha durado el muestreo, obteniendo así los  $\text{mg}/\text{m}^2$  día de partículas sedimentables que nos permite comparar con el límite legal establecido para este parámetro.

- Frascos colectores. Son de vidrio o plástico de 10 a 20 litros de capacidad.

El período de recogida de muestras es habitualmente de un mes natural.

### **Captadores de partículas torácicas ( $\text{PM}_{10}$ )**

(Real Decreto 1073/2002<sup>2)</sup>; UNE-EN 12341:1999<sup>3)</sup>.

Interesan dos tamaños de partículas (UNE 77213:1997): la fracción torácica que son aquellas partículas inhaladas que pueden atravesar la laringe y tienen un diámetro inferior a 10 mm y la fracción respirable que son aquellas partículas inhaladas que pueden atravesar las vías respiratorias no ciliadas y tienen un diámetro inferior a 2,5 mm.

A este respecto el Real Decreto 1073/2002<sup>2)</sup>, relativa a los valores límite de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, benceno y monóxido de carbono en aire ambiente, establece valores límites para partículas  $\text{PM}_{10}$ .

En el Anexo XI de este Real Decreto se cita que el método de captación será la norma UNE-EN 12341:1999<sup>3)</sup>. Esta norma, desarrollada a través de intercomparaciones de los sistemas captadores de partículas  $\text{PM}_{10}$  existentes en Europa y el de referencia EPA, designó por comparación frente a un captador de superalto volumen WRAC (Wide Range Aerosol Classifier), considerado de referencia por la Comisión Europea para este ensayo, a dos captadores  $\text{PM}_{10}$  de referencia (Anexo B de la norma UNE-EN 12341:1999<sup>3)</sup>.

### **Captador de referencia de bajo volumen LVS $\text{PM}_{10}$**

Caudal de aspiración 2,3  $\text{m}^3/\text{h}$ .

El cabezal de muestreo se muestra en la Figura 1.

Las partículas se aspiran a través de la abertura circunferencial entre el armazón y la tapa redonda montada encima. Debe utilizarse una cubierta para proteger la aspiración de la lluvia y nieve.

Dentro del cabezal de muestreo, el flujo de aire es acelerado a través de ocho boquillas impactoras y dirigido después hacia la superficie de impactación. A continuación, el flujo de aire es conducido mediante un tubo al portafiltro. El portafiltro debe ser adecuado para la inserción de filtros circulares con diámetros entre 47 mm y 50 mm. El diámetro del área libre del aire muestreado que pasa a través del filtro debe estar entre 40 mm y 41 mm.

Las boquillas impactoras y la superficie de impactación deben limpiarse regularmente. Posteriormente, la superficie de impactación debe engrasarse, preferiblemente usando grasa de silicona de vacío (media). La limpieza y engrasado debe realizarse, al menos, cada veinte muestreos. Dependiendo de la concentración de  $PM_{10}$ , la limpieza y engrasado debe tener lugar más frecuentemente (hasta cada cinco muestreos). Para facilitar la limpieza y engrasado, el cabezal de muestreo debe construirse de manera que la placa de impactación pueda ser separada del armazón.

El instrumento de muestreo debe ser capaz de aguantar condiciones climáticas externas. Por ejemplo, el cabezal de muestreo y el portafiltro de muestreo pueden estar hechos de aluminio anodizado y acero inoxidable; el portafiltro puede también ser de material plástico, como policarbonato.

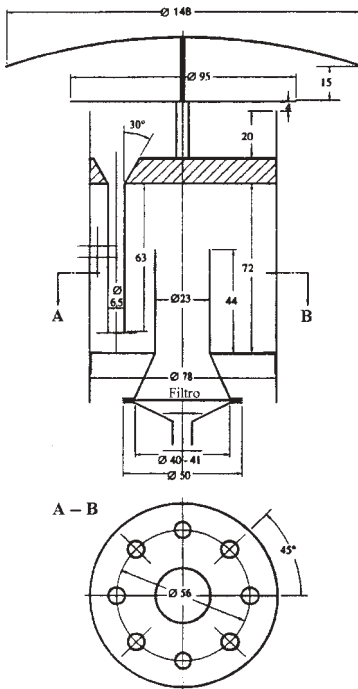


FIGURA 1. Diseño del cabezal de muestreo  $PM_{10}$  del LVS de  $2,3 \text{ m}^3/\text{h}$  (dimensiones en milímetros).

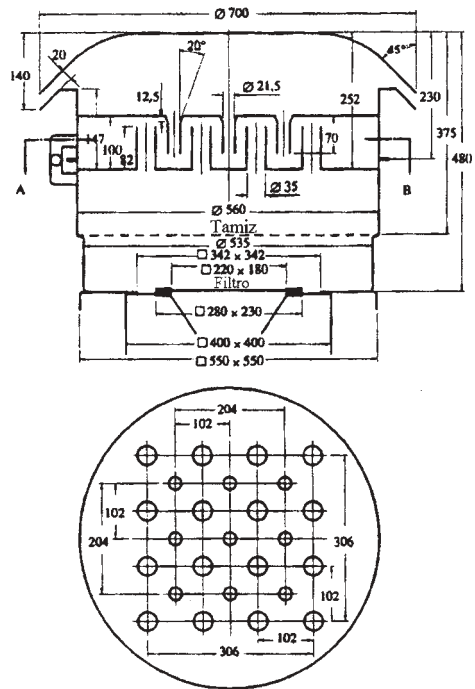


FIGURA 2. Diseño del cabezal de muestreo  $PM_{10}$  del HVS de  $68 \text{ m}^3/\text{h}$  (dimensiones en milímetros).

## Captador de referencia de alto volumen HVS

Caudal de aspiración 68 m<sup>3</sup>/h.

El cabezal de muestreo se muestra en la Figura 2.

La materia particulada en suspensión es aspirada a través de la abertura circunferencial de la parte (caperuza) superior. Dentro del cabezal de muestreo, el flujo de aire se acelera a través de nueve boquillas impactoras y después es dirigido hacia la superficie de impactación. Posteriormente, el flujo de aire es conducido mediante 16 tubos a través de un tamiz al portafiltro. El portafiltro debe ser adecuado para la inserción de un filtro rectangular de 203 mm × 254 mm de tamaño. El área libre del aire muestreado que pasa a través del filtro debe ser de 180 mm × 220 mm.

Las boquillas impactoras y la superficie de impactación deben limpiarse regularmente. Posteriormente, la superficie de impactación hasta el borde del armazón debe engrasarse, por ejemplo, con una gruesa capa de vaselina. La limpieza y engrasado debe realizarse al menos cada 20 muestreos. Dependiendo de la concentración de PM<sub>10</sub>, la limpieza y el engrasado debe tener lugar más frecuentemente (hasta cada cinco muestreos). Para facilitar la limpieza y engrasado, el cabezal de muestreo tiene que estar construido de manera que el impactor puede ser abierto mediante una bisagra.

El instrumento de muestreo debe ser capaz de aguantar condiciones climáticas externas. Por ejemplo, el cabezal de muestreo y el portafiltro pueden estar hechos de aluminio anodizado.

### *Consideraciones para su manejo y equivalencia*

El **caudal** de funcionamiento debe estar calibrado y tener una incertidumbre inferior al 2%. La calibración se puede realizar externamente por una empresa acreditada UNE-EN ISO/IEC 17025<sup>4)</sup> para caudal en el rango adecuado o mediante un calibrador de caudal igualmente calibrado externamente por empresa acreditada. Como la incertidumbre de operación debe ser inferior al 2%, es recomendable que la incertidumbre de la calibración del captador no supere el 1%.

A este respecto en la elección del captador a usar en la captación de partículas PM<sub>10</sub> hay que tener en cuenta la disponibilidad o existencia de laboratorio acreditado para el caudal del captador que se va a usar.

Se pueden utilizar **captadores equivalentes** a los de referencia. La demostración de la equivalencia la ha de realizar un laboratorio acreditado según UNE-EN ISO/IEC 17025<sup>4)</sup> para la norma UNE-EN 12341:1999<sup>3)</sup>, con dos captadores candidatos y uno de referencia. En esta norma la equivalencia al de referencia de los captadores candidatos se centra en los siguientes aspectos:

*a)* Comparabilidad de los captadores candidatos

A partir de la incertidumbre entre medidas duplicadas del par de captadores candidatos colocados.

*b)* Comparabilidad del captador candidato y de referencia

A partir de la llamada función de equivalencia al de referencia que describe la relación entre las concentraciones máscas medidas por el candidato y el captador de referencia, respectivamente.

**Emplazamiento para el ensayo.** Cuando se seleccionan los emplazamientos para el ensayo debe considerarse la integridad del lugar en una escala macroambiental (por ejemplo, tipo de localización) y en una escala microambiental (por ejemplo, área que directamente rodea la estación).

Para una escala macroambiental, la(s) localización(es) del ensayo debe seleccionarse de forma que represente tanto situaciones encontradas comúnmente como extremas. La proporción de  $PM_{10}$  con respecto a la materia particulada en suspensión, junto con la concentración máscas de  $PM_{10}$  sirve como indicación de la situación característica bajo consideración:

- a)* el rango de concentraciones  $PM_{10}$  debe cubrir al menos 150% del valor límite pertinente del Real Decreto 1073/2002<sup>2)</sup>,
- b)* la proporción de  $PM_{10}$  con respecto a la materia particulada en suspensión debe variar entre una muy alta contribución (por encima del 90%) y alrededor del 50%.

Para una escala microambiental, el captador candidato y el captador de referencia deben investigar la misma proporción de  $PM_{10}$  a la materia particulada en suspensión bajo las mismas condiciones ambientales, de manera que produzcan datos comparables. Como mínimo, deben seguirse las siguientes reglas básicas:

- c)* el flujo alrededor del cabezal de muestreo debe ser no restringido, sin ningún obstáculo (tales como balcones, árboles, superficies verticales o paredes, etc.) que afecten el flujo de aire en la vecindad del captador;
- d)* los cabezales deben estar bien alejados entre sí, a fin de evitar interferencias mutuas en los procesos de muestreo (por ejemplo, alejados de otros escapes de la bomba de muestreo);
- e)* todos los cabezales deben estar colocados a la misma altura (entre 1,5 m y 8 m) sobre el nivel del suelo;
- f)* los cabezales deben colocarse lejos de fuentes locales para evitar penacho (por ejemplo, alejados de chimeneas que sirven para la propia calefacción doméstica del emplazamiento de ensayo).

Una vez que el tipo de localización ha sido determinado, la selección de los emplazamientos de ensayo verdaderos deben tener en cuenta un número de factores, en aspectos operacionales concretos (accesibilidad, seguridad frente al vandalismo, protección frente a condiciones meteorológicas externas) y aspectos de infraestructura (electricidad y teléfono).

El número de medidas obtenidas en el ejercicio de comparación entre cada uno de los captadores candidatos y el de referencia debe ser, al menos, de cuarenta en total. Las medidas deben cubrir un rango de condiciones ambientales encontradas comúnmente en la Unión Europea, en particular considerando la velocidad del viento (baja frente a alta) y la humedad relativa (baja frente a alta).

### Captadores de partículas respirables

(UNE-EN 14907:2006)<sup>5)</sup>

El Real Decreto 1073/2002<sup>2)</sup>, relativo a los valores límite de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, benceno y monóxido de carbono en aire ambiente, establece en su artículo 9 la necesidad de realizar mediciones de  $PM_{2,5}$  en los mismos puntos donde se miden  $PM_{10}$  y en el Anexo XI del mismo se cita que el método de captación estaba siendo normalizado por CEN, siendo actualmente la Norma UNE - EN 14907:2006<sup>3)</sup>. Esta norma desarrollada a través de intercomparaciones de los sistemas captadores de partículas  $PM_{2,5}$  existentes, designó dos captadores  $PM_{2,5}$  de referencia.

#### *Captador de referencia de bajo volumen LVS $PM_{2,5}$*

Con caudal de aspiración de 2,3 m<sup>3</sup>/h y el funcionamiento es similar al del cabezal de muestreo para  $PM_{10}$ .

#### *Captador de referencia de alto volumen HVS $PM_{2,5}$*

Con caudal de aspiración de 30 m<sup>3</sup>/h.

### Características de los componentes

**Tubo de conexión.** Los requisitos del tubo de conexión entre el cabezal y el portafiltro son para minimizar las pérdidas por deposición de materia particulada debidas a procesos cinéticos, así como las pérdidas debidas a procesos térmicos, químicos o electrostáticos. Debe evitarse el contacto del aire muestreado con superficies frías que podrían causar condensaciones.

También, la conexión debe diseñarse para minimizar el efecto del calentamiento solar, de manera que la muestra de aire se mantenga tan cerca como sea posible de la temperatura ambiente.

La temperatura del tubo de conexión debería mantenerse tan próxima a la temperatura ambiente como sea posible. La desviación de la temperatura debe ser inferior a  $\pm 5^\circ \text{C}$  (preferiblemente medida directamente detrás del filtro).

NOTA: Este requisito puede cumplirse para el LVS colocando una vaina de protección del aire ambiente alrededor de la conexión entre el cabezal y el filtro, lo más próximo al filtro. Para el HVS, la alta velocidad del aire en el interior de la conexión es generalmente suficiente para cumplir el requisito.

La velocidad del flujo en el tubo, determinada por el diámetro del mismo, previene pérdidas significativas debidas a la difusión o impactación inercial turbulenta.

El tubo no debe tener curvas y ser vertical.

La longitud del tubo de conexión entre el cabezal y el portafiltro no debe ser mayor de 3 m.

El tubo de conexión debe estar hecho, preferiblemente, de un material inerte, no corrosivo y conductor de la electricidad, tal como acero inoxidable o aluminio anodizado.

**Portafiltro y filtro.** El portafiltro debe estar hecho de un material inerte y no corrosivo, tal como acero inoxidable o aluminio anodizado. También pueden usarse materiales plásticos como policarbonato, POM (polioximetileno) o PTFE (politetrafluoroetileno).

El portafiltro debe diseñarse de modo que la temperatura del portafiltro y el filtro se mantenga tan cerca como sea posible de la temperatura ambiente. Debe minimizarse el efecto de las fuentes de calor, tales como radiación solar y elementos enfriadores, como aparatos eléctricos (por ejemplo, la bomba de aspiración) y acondicionadores de aire. Durante los períodos estacionales cálidos, por ejemplo en primavera, verano y otoño, la temperatura que alcanza el filtro de muestra debe limitarse a menos de  $5^\circ \text{C}$  por encima de la temperatura del aire ambiente que rodea al captador, mediante la incorporación de medidas de temperatura, preferiblemente directamente detrás del filtro.

Los filtros deben estar hechos de fibra de vidrio, fibra de cuarzo, PTFE o fibra de vidrio recubierto de PTFE.

Los filtros deben tener una eficiencia de separación de al menos 99,5% para un diámetro aerodinámico de  $0,3 \mu\text{m}$ .



NOTA: Se recomienda que los fabricantes de filtros determinen la eficiencia de separación del filtro, de acuerdo con métodos normalizados.

Para el LVS, el portafiltro debe ser adecuado para la inserción de filtros circulares, por lo que el diámetro del área libre a través de la cual pasa el aire muestreado debe estar entre 34 mm y 41 mm.

Para el HVS, el portafiltro debe ser adecuado para la inserción de filtros circulares, por lo que el diámetro del área libre a través de la cual pasa el aire muestreado debe estar entre 135 mm y 143 mm.

El soporte del filtro debe estar hecho de rejilla de material de acero inoxidable, policarbonato, POM o PTFE.

**Sistema de control de flujo.** El sistema de flujo para captación de muestras debe proporcionar el caudal necesario para la correcta selección de tamaño en el cabezal, y también un volumen conocido muestreado para el cálculo de la concentración de  $PM_{2.5}$ . El sistema de control de flujo debe estar de acuerdo con los principios físicos básicos.

Como el volumen muestreado debe expresarse en las condiciones del aire ambiente próximas al cabezal  $PM_{2.5}$ , el control de flujo debe ser tal que el volumen muestreado de aire en condiciones ambientales por unidad de tiempo se mantenga constante, por incorporación de las medidas de temperatura y presión en una localización representativa en aire ambiente. El caudal medido por el sistema de control de flujo instalado después del filtro que se muestrea debe convertirse a condiciones ambientales de acuerdo a la Ley de los gases ideales.

El caudal volumétrico a través del cabezal debe ser controlable a un valor nominal de 2,3 m<sup>3</sup>/h en condiciones ambientales para el cabezal normalizado LVS, y 30 m<sup>3</sup>/h para el cabezal normalizado HVS. El valor instantáneo del caudal debe mantenerse constante dentro del 5% del valor nominal en condiciones ambientales.

El caudal volumétrico medio durante el período de medida debe estar dentro del 2% del valor nominal.

## Captadores de Compuestos Orgánicos Volátiles (COV)

### *Captación en trampas*

Los tubos de absorción de carbón o tenax son usados comúnmente para captar muchos componentes orgánicos gaseosos. Diversos investigadores han

encontrado eficacia de captación del 95% por este método para hidrocarburos alifáticos independientemente del caudal de muestreo.

Los gránulos de carbón son empaquetados en tubos de vidrio de una longitud de 5-10 cm. El tubo es tapado en un extremo por un tapón de lana de vidrio, siendo recomendable ajustar los tapones de manera que tengan una presión de 46-53 mbar, evitando así las pérdidas de contaminante cuando se muestrea a un caudal de 2 L/min.

El tiempo de muestreo se determina experimentalmente de manera que se obtenga una muestra suficiente para el análisis.

### *Captación en canister*

Los canister son botellas de acero inoxidable de diferentes capacidades volumétricas, cuyo interior está teflonado o electropulido. En ellas se introduce la totalidad del aire mediante vacío o presión.

## **Analizadores automáticos**

En los analizadores automáticos se toma y se analiza la muestra en tiempo real, siendo específicos de cada contaminante y basados por lo general en fundamentos físicos tales como la absorción o emisión de radiaciones de una longitud de onda determinada.

Los principios de funcionamiento de los principales analizadores automáticos se dan mas adelante.

## **Sensores remotos**

Están basados en un emisor de radiaciones de diferentes longitudes de onda y un receptor, separados ambos por una distancia que puede oscilar entre 200 m y varios kilómetros. Los contaminantes presentes en ese camino óptico absorben estas radiaciones y esta absorción es posteriormente cuantificada. Son los sistemas más costosos en contaminación atmosférica y requieren gran atención en cuanto a su adecuada calibración, control de calidad y validación de los datos.

## **Conservación de muestras**

Las muestras sólo se conservan en el caso del análisis discontinuo, pues como ya se ha dicho, en el análisis continuo la muestra es captada y analizada en tiempo real en el lugar de captación.

En la metodología discontinua existen, básicamente, tres tipos de muestras que van a ser transportadas al laboratorio y que son: gases, partículas y precipitación. Las dos primeras matrices existen tanto en emisión como en inmisión, mientras que la última es específica de inmisión.

Antes de ser transportadas al laboratorio, dependiendo de los objetivos de la medida y a fin de optimizar recursos, puede ser conveniente hacer un almacenamiento previo al envío al laboratorio. Durante este almacenamiento la muestra tiene que permanecer inalterada, por lo que en algunos casos se ha de requerir almacenamiento a temperatura controlada y preservada de toda contaminación. Como regla general, salvo algunas excepciones las muestras de gases captados es recomendable guardarlas en nevera ( $\approx 4^{\circ}\text{C}$ ) y como máximo una semana desde su captación hasta ser enviada al laboratorio.

Las partículas captadas deben ser mantenidas antes de su envío en lugar seco y protegido de toda contaminación. En el caso de que se vayan a analizar Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) se guardará en congelador o nevera.

### **Muestra de gases**

La muestra de gases puede llegar al laboratorio, dependiendo del método de análisis por el cual vaya a ser identificada posteriormente, de las siguientes formas.

- Captada en medio líquido, por borboteo del aire en una solución captadora adecuada, en la cual el gas se habrá disuelto o habrá reaccionado. Es el caso más usual.
- Captada en medio filtrante, previamente impregnado con solución captadora adecuada.
- Captada en un medio adsorbente, como carbón o tenax. Se usa principalmente para COV (Compuestos Orgánicos Volátiles).
- Introducida en un canister. En este caso es una muestra de aire sin captar y se utiliza para determinar COV.

En todos los casos, la muestra debe llegar al laboratorio perfectamente identificada y en el tiempo y condiciones de transporte requerido en el método.

### **Muestra de partículas**

Las partículas son siempre recogidas en filtros. Debido a que las partículas están depositadas en una de las caras del filtro, hay que tener mucho cuidado de que la materia particulada no quede adherida al medio de transporte. Se pueden utilizar tres sistemas:

- Caja Petri de un diámetro adecuado al diámetro del filtro. Es el mejor sistema tanto para partículas que van a ser medidas por gravimetría como para partículas medidas como «humo normalizado equivalente».
- Sobre de papel, donde se introducirán los filtros captados doblados por la mitad (nunca los filtros sin captar pues se romperían las fibras y se alteraría la captación). Sirve para partículas que se van a determinar por gravimetría y filtros grandes.
- Papel de aluminio. Consiste en envolver el filtro sin romper, en papel de aluminio y se utiliza en las partículas en las que se van a determinar posteriormente HAP.

### **Manipulación de muestras previa al análisis**

Las muestras, una vez recepcionadas y aceptadas, han de ser manipuladas de manera que se asegure su no contaminación y su perfecta identificación. En el caso de que las muestras hayan de ser analizadas por diferentes unidades analíticas, es recomendable disponer de un registro de distribución de muestra y establecer un orden de reparto o de prioridades.

### **Conservación de muestras previa al análisis**

El almacenamiento de muestras se realiza en las condiciones adecuadas. Por ejemplo: nevera para muestras de precipitación, cámara de acondicionado para filtros de partículas que van a ser determinadas posteriormente por gravimetría. Aquellas muestras que no requieran condiciones especiales de almacenamiento, se colocan en zonas aisladas de posible contaminación y/o alteración hasta el momento de su análisis.

## **3. ANÁLISIS**

### **Procedimientos de trabajo**

Para el análisis de contaminantes atmosféricos en aire ambiente existen normas ISO, UNE y EN, así como reglamentación oficial. En las normas es de señalar que las normas de «inmisión» se presentan como calidad del aire y aire ambiente.

## Técnicas empleadas

### Análisis discontinuos

Las técnicas más empleadas en el laboratorio, una vez que ha sido recepcionada la muestra son:

- Gravimetría.
- Potenciometría.
- Conductividad.
- Espectrofotometría de UV/visible.
- Espectrometría de AA.
- Cromatografía iónica.
- Cromatografía de gases-espectrometría de masas.
- Cromatografía de líquidos de alta resolución.
- Fluorescencia de Rayos X/Difracción de Rayos X.

En la Tabla 2 se presentan esquemáticamente las técnicas más utilizadas para las diferentes matrices.

TABLA 2. *Técnicas más empleadas en el análisis discontinuo*

<i>Técnica</i>	<i>Gases</i>	<i>Partículas</i>	<i>Precipitación</i>
Gravimetría/Reflectometría		X	
Potenciometría/Conductimetría	X	X	X
Espectrofotometría UV/vis	X	X	X
Espectrometría de AA		X	X
ICP		X	X
Cromatografía iónica	X	X	X
Cromatografía gases - Esp. masas	X	X	X
Cromat. líquidos alta resolución	X	X	
FRX/DRX		X	

Aunque algunos contaminantes atmosféricos pueden ser evaluados por diferentes técnicas, habrá de elegirse aquella más adecuada.

Al ser estas técnicas comúnmente usadas en los laboratorios de análisis químico, no van a ser descritas, aunque es conveniente la más específica de contaminación atmosférica que es la determinación gravimétrica de partículas. Para la

misma se requiere una balanza analítica y un laboratorio o cuarto de balanza con temperatura y humedad relativa controladas.

Si la determinación se realiza según la Orden de 10 de agosto de 1976, sobre normas técnicas para análisis y valoración de contaminantes de naturaleza química (Anexo 4, derogado por Real Decreto 1073/2002<sup>2)</sup>) la balanza debe tener una resolución de 0,0001 g y los filtros deben estar durante al menos 24 horas antes de pesarse en un cuarto con temperatura de  $22^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  y humedad relativa inferior a 45%.

El Real Decreto 1073/2002 en su Anexo XI establece como método de análisis para partículas  $\text{PM}_{10}$ , la norma UNE-EN 12341:1999<sup>3)</sup>, la cual en su Anexo C (normativo) sobre filtro y procedimientos de pesada, establece que la resolución de la balanza debe ser al menos de 0,000 01 g, y los filtros deben estar durante 48 horas en un cuarto con una temperatura de  $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  y humedad relativa de  $50\% \pm 5\%$ .

Asimismo, la Norma UNE-EN 14907:2006<sup>5)</sup>, para determinación de partículas  $\text{PM}_{2,5}$ , establece resolución de la balanza igual o mejor de 10 mg para filtros utilizados en el sistema LVS o igual o mejor de 100 mg para filtros utilizados en el sistema HVS.

En esta norma es necesario la verificación del correcto funcionamiento de la balanza con pesas de referencia con masas similares a los filtros y con filtros blancos de referencia del mismo tamaño y material que los usados en la medida.

Los filtros limpios deben acondicionarse en el cuarto de pesada durante un mínimo de 48 horas antes de pesar y pesarse dos veces, con un intervalo de, al menos, 12 horas para confirmar que el peso del filtro es estable.

Los filtros cargados deben estar en el cuarto de pesada durante un mínimo de 48 horas antes de pesar, y después otra vez una posterior de 24 a 72 horas para confirmar su estabilidad.

Las condiciones climáticas del cuarto de balanza son similares a la de la Norma UNE-EN 12341:1999<sup>3)</sup> para determinación de partículas  $\text{PM}_{10}$ .

En la **validación** de los métodos de análisis discontinuos de contaminantes atmosféricos hay que tener en cuenta además de los parámetros de validación comunes a cualquier método, la determinación de la eficiencia de captación y eficiencia de concentración o extracción.

## Análisis continuos

Las técnicas de análisis continuos implican metodología específica del contaminante atmosférico a medir. Básicamente, las técnicas utilizadas en la actualidad en aire ambiente están definidas en la Tabla 3.

TABLA 3. *Técnicas de análisis continuo en aire ambiente*

<i>Contaminante</i>	<i>Técnica</i>	<i>ISO</i>	<i>UNE</i>	<i>EN</i>
Dióxido de azufre	Fluorescencia de UV	10498 <sup>(6)</sup>	UNE-ISO 10498 <sup>(7)</sup>	14212 <sup>(8)</sup>
Dióxido de nitrógeno	Quimioluminiscencia	7996 <sup>(9)</sup>	77212 <sup>(10)</sup>	14211 <sup>(11)</sup>
Monóxido de carbono	<i>Absorción de infrarrojo</i>	4224 <sup>(12)</sup>	77252 <sup>(13)</sup>	14626 <sup>(14)</sup>
Ozono	Absorción UV	13964 <sup>(15)</sup>	77221 <sup>(16)</sup>	14625 <sup>(17)</sup>
Benceno		—	—	14662-3 <sup>(18)</sup>
Partículas	Absorción de radiación $\beta$	10473 <sup>(19)</sup>	UNE-ISO 10473 <sup>(20)</sup>	—
	Transductor de elemento oscilante	—	—	—

Los fundamentos de estas técnicas son:

*Dióxido de azufre por fluorescencia de UV*

La fluorescencia de UV (ultravioleta) se basa en la emisión de luz por las moléculas excitadas de SO<sub>2</sub> por radiación UV cuando vuelven a su estado fundamental:

El primer paso de la reacción es



Después en el segundo paso, la molécula excitada de SO<sub>2</sub><sup>\*</sup> vuelve a su estado fundamental, emitiendo una energía hv', de acuerdo con la reacción:



La intensidad de la radiación fluorescente es proporcional al número de moléculas de SO<sub>2</sub> en el volumen de detección y es por tanto proporcional a la concentración de SO<sub>2</sub>.

Por tanto:

$$F = k \times c_{\text{SO}_2} \quad (6)$$

donde:

F es la intensidad de la radiación fluorescente;

k es el factor de proporcionalidad;

C<sub>SO<sub>2</sub></sub> es la concentración de SO<sub>2</sub>

Antes de entrar la muestra de aire en el analizador de fluorescencia, se pasa a través de un filtro a fin de excluir las interferencias causadas por la contaminación con partículas.

El aire muestreado se pasa por un «scrubber» para eliminar cualquier interferencia de hidrocarburos aromáticos que puedan estar presentes. Para conseguir esto, se usa un dispositivo «scrubber» de hidrocarburos.

El aire muestreado se introduce entonces en una cámara de reacción, donde es irradiado por luz UV en el rango de longitudes de onda entre 200 nm y 220 nm. La luz fluorescente UV emitida en el rango de longitudes de onda de 240 nm a 420 nm se filtra ópticamente y después se convierte a una señal eléctrica por un detector UV, por ejemplo, un tubo fotomultiplicador.

La respuesta del analizador es proporcional al número de moléculas de  $\text{SO}_2$  en la cámara de reacción. Por ello, tienen que mantenerse constantes la temperatura y la presión, o si existen variaciones en estos parámetros, tienen que corregirse los valores medidos.

La concentración de dióxido de azufre se mide directamente en unidades volumen/volumen si el analizador se calibra usando un patrón volumen/volumen y los resultados finales se expresan en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

### *Dióxido de nitrógeno por quimioluminiscencia*

La quimioluminiscencia se basa en la reacción del monóxido de nitrógeno con ozono. En un analizador por quimioluminiscencia se hace pasar el aire a través de un filtro (para prevenir la contaminación del sistema que transporta el gas, especialmente los componentes ópticos del analizador) y llega a un flujo constante a la cámara de reacción del analizador, donde se mezcla con un exceso de ozono para la determinación sólo de monóxido de nitrógeno. La radiación emitida (quimioluminiscencia) es proporcional al número de moléculas de monóxido de nitrógeno en el volumen de detección y por tanto proporcional a la concentración de monóxido de nitrógeno. La radiación emitida se filtra mediante un filtro óptico selectivo y se convierte en señal eléctrica mediante un tubo fotomultiplicador o un fotodiodo.

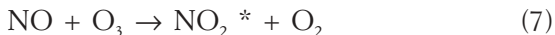
Para la determinación de dióxido de nitrógeno, se pasa el aire muestreado a través de un convertidor donde el dióxido de nitrógeno se reduce a monóxido de nitrógeno y se analiza del mismo modo al descrito anteriormente. La señal eléctrica obtenida del tubo fotomultiplicador o fotodiodo es proporcional a la suma de las concentraciones de dióxido y monóxido de nitrógeno. La cantidad de dióxido de nitrógeno se calcula de la diferencia entre esta concentración y la obtenida sólo de monóxido de nitrógeno (cuando el aire muestreado no ha pasado a través del convertidor).

La quimioluminiscencia es la emisión de luz durante una reacción química. Durante la reacción en fase gaseosa de NO y ozono se produce luz con una

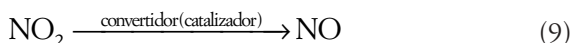


intensidad proporcional a la concentración de NO cuando los electrones de las moléculas excitadas de NO<sub>2</sub> decaen a niveles de energía inferiores.

Este método de quimioluminiscencia se basa en la reacción:



El dióxido de nitrógeno excitado (NO<sub>2</sub><sup>\*</sup>) emite radiación en la región del infrarrojo próximo (600 nm-3.000 nm) con un máximo centrado alrededor de 1.200 nm. Para la determinación de dióxido de nitrógeno, se convierte el dióxido de nitrógeno presente en el aire muestreado, a monóxido de nitrógeno en un convertidor, como resultado de la reacción:



El NO se analiza entonces de acuerdo a las reacciones (7) y (8).

Las concentraciones de dióxido y monóxido de nitrógeno se miden directamente en unidades volumen/volumen (si el analizador se calibra usando un patrón volumen/volumen), puesto que la radiación emitida de la reacción quimioluminiscente es proporcional a la concentración de monóxido de nitrógeno en unidades volumen/volumen y los resultados finales en el informe se expresan en µg/m<sup>3</sup>.

#### *Monóxido de carbono por absorción de radiación infrarroja no dispersiva*

La concentración de CO ambiental se mide mediante la utilización de métodos infrarrojos no dispersivos. La atenuación de la luz infrarroja que pasa a través de una cámara de muestra es una medida de la concentración de CO en la cámara, de acuerdo con la ley de Lambert-Beer. No sólo CO, sino también absorberán luz infrarroja, la mayoría de las moléculas heteroatómicas, en particular agua y CO<sub>2</sub>, que tienen bandas anchas que pueden interferir con la medida de CO. Se han desarrollado diferentes soluciones técnicas para suprimir la sensibilidad cruzada, inestabilidad y deriva, a fin de diseñar sistemas de medida continuos con propiedades aceptables. Por ejemplo:

- midiendo la absorción IR de una longitud de onda específica (4,7 µm para CO);
- monitores de doble cámara, usando una cámara de referencia llena con aire limpio (compensación de deriva);
- correlación de filtros de gas, «midiendo» en un rango de longitudes de onda.

Tiene que prestarse especial atención a la absorción infrarroja por gases, tales como vapor de agua, dióxido de carbono, óxido nitroso e hidrocarburos.

Se mide la concentración de monóxido de carbono en unidades volumen/volumen (si se calibra el analizador usando un patrón volumen/volumen) y el resultado final se expresa en  $\text{mg/m}^3$ .

### *Ozono por absorción de ultravioleta*

El aire muestreado se aspira continuamente a través de una célula óptica de absorción, donde se irradia con radiación monocromática, centrada en 253,7 nm, desde una lámpara estabilizada de descarga de mercurio (Hg), a baja presión. La radiación UV que pasa a través de la célula de absorción, se mide por un fotodiodo sensible o un detector fotomultiplicador y se convierte en una señal eléctrica que se puede medir. La absorción de esta radiación por el aire muestreado en la célula de absorción es una medida de la concentración de ozono en el aire ambiente.

Habitualmente se utilizan dos sistemas diferentes para la medida de la absorción de ultravioleta por el ozono.

NOTA: En un sistema de absorción ultravioleta por el ozono se determina por medio de la diferencia en absorción ultravioleta entre una célula de muestra y una célula de referencia (tipo célula dual).

En el otro sistema sólo se emplea una célula. La absorción de ultravioleta de ozono se determina suministrando alternativamente, a la célula de absorción, aire muestreado conteniendo ozono y aire muestreado libre de ozono. El aire muestreado libre de ozono se obtiene pasando éste a través de un convertidor catalítico de ozono en el cual, el ozono se destruye.

Los analizadores de ozono comerciales, más modernos, miden la temperatura y presión del aire muestreado en la célula de absorción. Usando estos datos un microprocesador interno calcula automáticamente la concentración de ozono medida relativa a las condiciones de referencia elegidas. Para los analizadores, sin esta compensación automática de presión y temperatura, las concentraciones necesitan corregirse manualmente a las condiciones de referencia elegidas.

La concentración de ozono se mide en unidades volumen/volumen o en  $\mu\text{g/m}^3$ .

### *Benceno por cromatografía de gases*

Se aspira o fuerza a pasar a través de un tubo de sorbente un volumen medido de aire de muestra. Siempre que se elijan sorbentes adecuados, se retiene el benceno en el tubo del sorbente y así se elimina de la corriente de aire.

El benceno captado (en cada tubo) se desorbe mediante calor y se transfiere mediante un gas portador inerte a un cromatógrafo de gases equipado con una columna capilar y un detector de ionización de llama u otro detector adecuado, donde se analiza. Antes de entrar a la columna, se concentra la muestra o en una trampa criogénica, que se calienta para liberar la muestra en la columna o en una precolumna, donde los hidrocarburos de punto de ebullición mayor se eliminan de la precolumna por retroflujo.

Se usan dos tipos generales de instrumentos. Uno está equipado con una trampa de muestreo individual y el otro con dos o más trampas. El instrumento de trampa individual muestrea durante una parte del tiempo en cada ciclo mientras que el instrumento de trampas múltiples muestrea continuamente. Los tiempos habituales de los ciclos están entre 15 minutos y 1 hora.

### *Partículas por absorción de radiación beta*

Se pasa un volumen conocido de aire ambiente a través de un filtro, sobre el cual se recoge la materia particulada. La masa total de materia particulada se determina por medición de la absorción de la radiación beta. Esta medición sigue la siguiente ley de absorción empírica:

$$N = N_o \cdot e^{-km} \quad (10)$$

donde:

- $N_o$  es el número de electrones incidentes por unidad de tiempo (cuentas por segundo);
- $N$  es el número de electrones transmitidos por unidad de tiempo (cuentas por segundo) medidos después del filtro;
- $k$  es el coeficiente de absorción por unidad de masa ( $\text{cm}^2/\text{mg}$ );
- $m$  es la masa por área ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) de materia que absorbe la radiación beta.

En la práctica, no es necesario determinar  $N_o$ , y la masa por área de la materia particulada recogida se determina de la siguiente manera:

- a) Paso uno: se realiza una medición sobre un filtro en blanco:

$$N_1 = N_o \cdot e^{-km_o} \quad (11)$$

donde:

- $N_1$  es el número de electrones transmitidos por unidad de tiempo (cuentas por segundo) medidos después del filtro blanco;
- $m_o$  es la masa por área ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) del filtro blanco.

b) Paso dos: se realiza una medición sobre el mismo filtro cargado con materia particulada:

$$N_2 = N_o \bullet e^{-k(m_o + \Delta m)} \quad (12)$$

donde:

$N_2$  es el número de electrones transmitidos por unidad de tiempo (cuentas por segundo) medidos en el filtro cargado con la materia particulada;

$\Delta m$  es la masa por área ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) de la materia particulada recogida sobre el filtro.

Combinando las ecuaciones (11) y (12):

$$N_1 = N_2 \bullet e^{+k\Delta m} \quad (13)$$

o

$$\Delta m = \frac{1}{k} \ln \frac{[N_1]}{[N_2]} \quad (14)$$

Este método de medición tiene las siguientes características:

- La ley exponencial empírica [ecuación (10)] es válida en el rango de trabajo habitual. Hay, sin embargo, un límite superior que es directamente proporcional a la máxima energía de emisión de la fuente beta utilizada.

### *Partículas por transductor de elemento oscilante*

Consta de un elemento oscilante colocado en el centro de un sistema de detección másico. Este elemento oscilante consiste en un tubo agujereado, sujeta en un extremo y libre para vibrar en el otro. En este extremo libre se coloca un filtro. La muestra de aire se hace pasar a través de este filtro y entonces baja el elemento oscilante. El caudal de aire se mantiene constante mediante un controlador de flujo másico que se corrige a la temperatura y presión barométrica local.

El elemento oscilante vibra precisamente a su frecuencia natural. Un circuito de control electrónico recibe esta vibración y mediante un sistema de «feedback», añade la energía necesaria al sistema para compensar la pérdida. Un circuito de control de la ganancia automática mantiene la vibración a una amplitud constante. Un contador electrónico de precisión mide la frecuencia con un período de muestreo de dos segundos.

En la validación de los métodos continuos de análisis de contaminantes atmosféricos hay que tener en cuenta cuatro procedimientos básicos: caracterís-

ticas dinámicas, calibración, selectividad y estabilidad del cero y span; los cuales se van a describir brevemente:

### *Características dinámicas*

Comprende la determinación del tiempo de respuesta, tiempo de retardo, tiempo de subida y tiempo de caída (UNE 77237:1999)<sup>21)</sup>.

El tiempo de respuesta es el tiempo que necesita un instrumento para responder a un cambio rápido de la concentración del contaminante objeto de medida. Consta de dos partes principales:

- Tiempo de retardo, que es el tiempo tomado para alcanzar el 10% del cambio final en el instrumento de lectura.
- Tiempo de subida o caída, que es el tiempo tomado para pasar del 10 al 90% del cambio final en la lectura del instrumento.

### *Calibración*

Consiste en determinar fundamentalmente la función de calibración, linealidad, repetibilidad y límite inferior de detección, de acuerdo a las normas UNE 77237:1999<sup>21)</sup> o UNE 77240:2000<sup>22)</sup>.

Se entiende por función de calibración, la relación entre las características de calidad del aire (concentración del contaminante y las lecturas del instrumento, mientras que el límite inferior de detección es la concentración mínima de un contaminante en una muestra de aire (se puede definir como tres veces la desviación estándar del ruido del analizador).

Como se ha mencionado la calibración establece una relación entre la concentración del contaminante medido (ppm, ppb,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ...) y la respuesta del analizador (lectura del registrador, salida analógica, digital). Posteriormente, esta relación se utiliza para convertir los valores de respuesta del analizador con la correspondiente concentración del contaminante.

La calibración se debe llevar a cabo en el lugar de la medida, mediante el análisis por el analizador a verificar de atmósferas patrón de concentraciones conocidas. Durante la calibración, el analizador debe operar en su modo normal de operación. De esta manera, la atmósfera patrón pasa por todos los filtros, scrubbers y otros componentes que se utilicen durante el muestreo normal del aire ambiente.

La calibración se puede realizar con botellas de gases o tubos de permeación y debe ser multipunto con concentraciones de gases conocidos que oscilen entre el cero y el 80% del fondo de escala del analizador.

### *Selectividad*

Consiste en determinar que el analizador sólo mide el contaminante objeto de medida. Para ello, se realizan cuatro etapas, consistentes en introducir: *a)* aire cero; *b)* aire cero con posibles interferencias; *c)* concentraciones conocidas del gas a medir, y *d)* las mismas concentraciones de gas con sustancias interferentes.

### *Deriva del cero y rango*

La estabilidad del cero y rango se caracteriza por la variación (deriva) de los mismos con el tiempo.

## **Equipos**

Los equipos habrán de mantenerse adecuadamente, figurando en su documento los detalles sobre las operaciones de mantenimiento. La sustitución de elementos fungibles, chequeos de diagnóstico y revisiones de los equipos deberán, en todos los casos, seguir las recomendaciones del fabricante. En el laboratorio debe existir un plan de mantenimiento, que cubra todos los equipos, definiéndose en él las actividades a realizar y su periodicidad.

## **Control de equipos de muestreo**

El mantenimiento de los equipos de muestreo exige, además de las operaciones recomendadas por el fabricante (sustitución de escobillas...), una serie de revisiones de los elementos que participan en la captación, y que básicamente son:

- Revisión del sistema de medida del caudal o del volumen de aire. Esto se puede realizar mediante una verificación de la constancia del caudal con una periodicidad semanal. Como ejemplo se puede considerar como válido oscilaciones del 5% para captadores individuales y 10% para captadores secuenciales, en caso de que la norma o reglamento no establezca otros valores.

Las comprobaciones de caudal se pueden realizar con un patrón secundario de caudal, como un rotámetro, el cual previamente habrá sido contrastado con un patrón primario.

Las posibles desviaciones del caudal, además de averías importantes, pueden deberse principalmente a deterioros de los tubos de conexión por suciedad, mala conexión de los tubos y fugas en la bomba.

- Revisión de la línea de muestreo mediante una inspección semanal de los tubos y una limpieza periódica cada 3-6 meses dependiente de la contaminación de la zona.

- Revisión del transporte de aire, verificando la ausencia de fugas o entradas de aire no adecuadas. Una periodicidad mensual es recomendable.

### **Control de equipos de análisis discontinuo**

Al utilizarse técnicas de análisis físico-químicos convencionales de laboratorio, anteriormente referidas, no se va a hacer aquí ningún comentario en cuanto a mantenimiento y calibraciones.

### **Control de equipos de análisis continuo**

Además del mantenimiento recomendado por el fabricante y específico de cada analizador, hay que considerar un mantenimiento general y consistente en:

- Revisión de la línea de muestreo. Pudiendo servir aquí las mismas indicaciones que en los equipos de muestreo.
- Revisión del sistema de medida del caudal o volumen de aire.
- Revisión de los «scrubbers», verificando que no originan pérdidas del contaminante a medir y que elimina eficazmente las interferencias.
- Revisión del voltaje, el cual debe ser lo más estable posible, pues pequeñas variaciones pueden causar alteraciones o inestabilidades en las señales de respuesta.

### **Patrones y materiales de referencia**

En contaminación atmosférica es necesario definir los patrones y materiales de referencia, en lo relacionado a caudal de aire y contaminantes gaseosos.

Para la toma de muestra de contaminantes en aire ambiente, se necesita principalmente disponer de patrones de:

caudal

temperatura

presión

o bien que los equipos que midan estos parámetros estén debidamente calibrados.

En cuanto a los materiales de referencia, es necesario disponer de los materiales de referencia correspondiente a los contaminantes que se van a determinar, con las incertidumbres adecuadas.

#### 4. METODOLOGÍA Y LEGISLACIÓN

En la Tabla 4 se presentan los contaminantes atmosféricos para la evaluación de la calidad del aire, para los cuales existen métodos oficiales de toma de muestra y análisis, así como la legislación a la que aplica:

TABLA 4. *Normativa oficial para contaminantes atmosféricos*

<i>Parámetro</i>	<i>Metodología</i>	<i>Norma</i>	<i>Legislación a que aplica</i>
Dióxido de azufre	Fluorescencia UV	UNE-ISO 10498 <sup>7)</sup>	RD 1073/2002 <sup>2)</sup>
Partículas PM <sub>10</sub>	Captador alto o bajo volumen	UNE-EN 12341 <sup>3)</sup>	RD 1073/2002 <sup>2)</sup>
Partículas PM <sub>2,5</sub>	Captador alto o bajo volumen	UNE-EN 14907 <sup>5)</sup>	RD 1073/2002 <sup>2)</sup>
Amoníaco	Captador bajo volumen	O. de 10.08.1976 <sup>1)</sup>	—
Dióxido de nitrógeno	Quimioluminiscencia	UNE 77212 <sup>10)</sup>	RD 1073/2002 <sup>2)</sup>
Plomo	Captador alto o bajo volumen de PM <sub>10</sub>	UNE-EN 12341 <sup>3)</sup>	RD 1073/2002 <sup>2)</sup>
	Absorción atómica	UNE 77230 <sup>23)</sup>	RD 1796/2003 <sup>26)</sup>
Ozono	Absorción ultravioleta	UNE 77221:2000 <sup>16)</sup>	RD 1073/2002 <sup>2)</sup>
Benceno	Aspiración y cromatografía de gases	UNE-EN 16662-1 <sup>24)</sup> UNE-EN 16662-2 <sup>25)</sup> UNE-EN 16662-3 <sup>18)</sup>	

#### 5. PUNTOS DE MUESTREO

La Orden de 10 de agosto de 1976<sup>1)</sup> establece muy someramente los criterios de ubicación. A este respecto es de señalar:

- Captador de pequeño volumen. Colocación a una distancia vertical mínima desde el suelo a la entrada de aire de tres metros y distancia horizontal entre cualquier parámetro vertical y la entrada de aire superior a 0,5 metros.
- Captador de alto volumen. Distancia entre el plano de filtro y del terreno de 2 metros. En horizontal no existirá ningún obstáculo en un radio inferior a un metro.



- Captador de partículas sedimentables. Colocación en un espacio abierto alejado de muros verticales, edificios, árboles, etc., que puedan interferir la determinación. Como criterio de alejamiento se puede considerar la distancia doble de la altura del objeto que interfiere.

El equipo colector deberá sujetarse al suelo por un medio asequible que evite su caída por el viento. También deberá estar alejado, dentro de lo posible, del alcance de personas o medios que puedan dañar el aparato.

El Real Decreto 1073/2002<sup>2)</sup>, de calidad del aire, establece nuevas condiciones de microimplantación que son:

- Ni restricciones ni obstrucciones que afecten al flujo de aire de muestreo:
  - mínimo: 0,5 m del edificio más próximo.
- Punto de entrada de muestreo entre 1,5 m y 4 m sobre el nivel del suelo (en algunos casos se acepta hasta 8 m).
- Entrada de muestreo alejada de fuentes de emisión.
- Salida del sistema de muestreo colocada de tal manera que se evite la recirculación del aire saliente hacia la entrada del sistema de muestreo.
- Situación de los sistemas de muestreo orientados al tráfico:
  - para todos los contaminantes, a más de 25 m del bordillo de los cruces principales y al menos a 4 m del centro del carril de tráfico más próximo;
  - para NO<sub>2</sub> y CO, la entrada de aire no debería estar a más de 5 m del bordillo de la acera;
  - para partículas, plomo y benceno, las entradas de aire deberían estar situadas de forma que fueran representativas de la calidad del aire cercano a la línea de edificios.

## BIBLIOGRAFÍA

- (1) Orden de 10 de agosto de 1976, sobre normas técnicas para análisis y valoración de contaminantes de naturaleza química. *B.O.E.* de 10 de noviembre de 1976.
- (2) Real Decreto 1073/2002, de 18 de octubre, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, benceno y monóxido de carbono. *B.O.E.* núm. 260, de 30 de octubre de 2002.
- (3) UNE-EN 12341:1999. Calidad del aire. Determinación de la fracción PM<sub>10</sub> de la materia particulada en suspensión. Método de referencia y procedimiento de ensayo de campo para demostrar la equivalencia de los métodos de medida al de referencia.
- (4) UNE-EN ISO/IEC 1025:2005. Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración.

- (5) UNE-EN 14907:2006. Calidad del aire ambiente. Método gravimétrico normalizado de medida para la determinación de la fracción másica  $PM_{2,5}$  de la materia particulada en suspensión.
- (6) ISO 10498:2004. Ambient Air. Determination of sulfur dioxide. Ultraviolet fluorescence method.
- (7) UNE-ISO 10498:2006. Aire ambiente. Determinación de dióxido de azufre. Método de fluorescencia.
- (8) EN 14212:2005. Ambient air quality. Standard method for the measurement of the concentration of sulfur dioxide by ultraviolet fluorescence.
- (9) ISO 7996:1985. Ambient air. Determination of the mass concentration of nitrogen oxides. Chemiluminescence method.
- (10) UNE 77212:1993. Calidad del aire. Determinación de la concentración másica de los óxidos de nitrógeno. Método de Quimioluminiscencia.
- (11) EN 14211:2005. Ambient air quality. Standard method for the measurement of the concentration of nitrogen dioxide and nitrogen monoxide by chemiluminescence.
- (12) ISO 4224:2000. Ambient air. Determination of carbon monoxide. Non-dispersive infrared spectrometry method.
- (13) UNE 77252:2003. Aire ambiente. Determinación de monóxido de carbono. Método de espectrometría infrarroja no dispersiva.
- (14) EN 14626:2005. Ambient air quality. Standard method for the measurement of the concentration of carbon monoxide by non-dispersive infrared spectroscopy.
- (15) ISO 13964:1998. Air quality. Determination of ozone in ambient air. Ultraviolet photometric method.
- (16) UNE 77221:2000. Calidad del aire. Determinación de ozono en aire ambiente. Método por fotometría ultravioleta.
- (17) EN 14625:2005. Ambient air quality. Standard method for the measurement of the concentration of ozone by ultraviolet photometry.
- (18) EN 14662-3:2005. Ambient air quality. Standard method for the measurement of benzene concentrations. Part 3: Automated pumped sampling with in situ gas chromatography.
- (19) ISO 10473:2000. Ambient air. Measurement of the mass of particulate matter on a filter medium. Beta-ray absorption method.
- (20) UNE-ISO 10473:2005. Aire ambiente. Medida de la masa de materia particulada en un filtro. Método de absorción de radiación beta.
- (21) UNE 77237:1999. Calidad del aire. Determinación de las características de funcionamiento de los métodos de medida.
- (22) UNE 77240:2000. Calidad del aire. Evaluación de las características de funcionamiento de los analizadores de gas.
- (23) UNE 77230:1998. Aire ambiente. Determinación del contenido de plomo particulado en aerosoles captados en filtros. Método de espectrometría de absorción atómica.
- (24) UNE-EN 16662-1:2006. Calidad del aire ambiente. Método normalizado de medida de concentraciones de benceno. Parte 1: Muestreo por aspiración seguido de desorción térmica y cromatografía de gases.
- (25) UNE-EN 16662-2:2006. Calidad del aire ambiente. Método normalizado de medida de concentraciones de benceno. Parte 2: Muestreo por aspiración seguido de desorción por disolvente y cromatografía de gases.
- (26) Real Decreto 1796/2003, de 26 de diciembre, relativo al ozono en el aire ambiente.